

23. 2. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

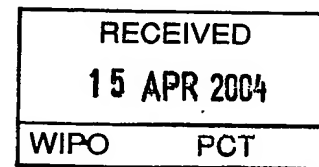
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月 4日

出 願 番 号  
Application Number: 特願 2003-191909  
[ST. 10/C]: [JP 2003-191909]

出 願 人  
Applicant(s): 日立マクセル株式会社

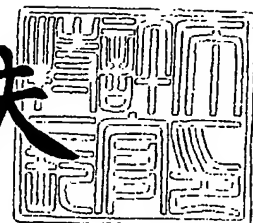


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2004-3027346

【書類名】 特許願  
【整理番号】 3503-295  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 10/40

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 大西 益広

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 阪越 治雄

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 石澤 政嗣

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 東 彪

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005810

【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

【代表者】 赤井 紀男

## 【代理人】

【識別番号】 100080193

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 杉浦 康昭

【電話番号】 0297-20-5127

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9400011

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】

明細書

## 【発明の名称】

リチウム二次電池用負極とその製造方法ならびにそれを用いたリチウム二次電池

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次粒子の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下である球状または楕円球状の黒鉛 A と、一次粒子の平均板径が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下である扁平状の黒鉛 B とからなる負極活物質と、結合剤を含有するリチウム二次電池用負極において、黒鉛 A は天然黒鉛表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された複合黒鉛であり、かつ、c 軸方向の結晶子の大きさが  $100\ \text{nm}$  未満であり、黒鉛 B は c 軸方向の結晶子の大きさが  $100\ \text{nm}$  以上であることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】 黒鉛 A は、軸比が 1.2 以上 3 以下の楕円球状黒鉛である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】 黒鉛 A は、タップ密度が  $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$  以上である請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】 黒鉛 A は、黒鉛 A と黒鉛 B をあわせた重量に対して、10 重量% 以上 80 重量% 以下である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】 黒鉛 B は、一次粒子の板状比が 1.5 以上である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 6】 結合剤は、水系樹脂とゴム系樹脂の混合物からなる請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 7】 一次粒子の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下である球状または楕円球状の黒鉛 A と、平均板径が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下である扁平状の一次粒子が平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下となる集合体または結合体からなる二次粒子を形成している人造黒鉛 B を、溶媒と結合剤の存在下で混合して調製した塗料を、集電体上に塗布し乾燥したのち、加圧成形処理を施して、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極を製造することを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極と正極と非水電解液を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用負極に関し、より詳しくは、高容量でかつ充放電サイクル特性にすぐれた安価なリチウム二次電池用負極に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、環境への配慮や省資源の面からも、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池の必要性が高まっている。リチウム二次電池は、高エネルギー密度で軽量かつ小型で、しかも充放電サイクル特性にすぐれていることから、これらポータブル電子機器の電源として広く使用されており、ポータブル電子機器の電力消費量の増加に伴い、さらなる高容量化技術が要求されている。

【0003】

リチウム二次電池では、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極活物質としてリチウムのインターカレートやデインターカレートができる炭素材料が用いられているが、近年高容量化への取り組みとしては主に負極の炭素材料の開発が中心に行われている。炭素材料は、さらなる高エネルギー密度と高電圧を得るため、非晶質のものではなく、結晶性の高い炭素材料が用いられる傾向にある。

【0004】

現存する炭素材料の中で、最高の結晶性を有するのが天然黒鉛であり、また、3,000℃付近で黒鉛化処理をして得られるメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) のような人造黒鉛にも高い結晶性と大きい放電容量を有しているものがある。とくに、天然黒鉛はそのコストが安価であることから有望な材料であるが、サイクルに伴う容量低下が著しいという問題点があった。

【0005】

サイクル特性を初めとする諸特性の向上には、負極活物質に気相成長炭素繊維（VGCF）を添加することが有効であることが知られている（たとえば、特許文献1～4参照）。天然黒鉛を活物質とする場合も、サイクル特性の向上には気相成長炭素繊維の添加が有効である。しかし、気相成長炭素繊維はコストが高いため、天然黒鉛の利点である低コストを相殺することになる。

**【0006】**

また、天然黒鉛に人造黒鉛を10～50%添加することにより、安全性が向上することが知られている（たとえば、特許文献5参照）。しかし、本発明者らの検討では、通常の人造黒鉛（MCMB）は一次粒径が10～30 $\mu$ mと大きいいため、一次粒径が10～30 $\mu$ mの天然黒鉛と混合使用しても、接触点が少なく、サイクル特性については十分とはいえないことがわかった。

**【0007】****【特許文献1】**

特開平6-111818号公報（第2～4頁、表1）

**【特許文献2】**

特開平10-149833号公報（第2～6頁、表1～3）

**【特許文献3】**

特開平11-176442号公報（第3～7頁、図2～7）

**【特許文献4】**

特開2001-68110号公報（第2～5頁、表1）

**【特許文献5】**

特開平5-290844号公報（第2～4頁、図3）

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような事情に照らし、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させること、とくに安価な天然黒鉛を負極材料に用いたリチウム二次電池のサイクル特性を向上させることを目的としている。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、安価で高容量を有する天然黒鉛の表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された複合黒鉛で、かつ、c 軸方向の結晶子の大きさが 100 nm 未満であり一次粒子の平均粒径が 10  $\mu$ m 以上 30  $\mu$ m 以下である球状または楕円球状を呈する黒鉛 A を使用し、これに c 軸方向の結晶子の大きさが 100 nm 以上であり、一次粒子の平均板径が 1  $\mu$ m 以上 10  $\mu$ m 以下である扁平状の粒子が、平均粒径が 10  $\mu$ m 以上 30  $\mu$ m 以下となる集合体または結合体からなる二次粒子を形成している黒鉛 B を混合し、これに結合剤を加えて作製した塗料を常法により集電体上に塗布し、乾燥して加圧成形処理することより、サイクル特性の改善されたりリチウムイオン二次電池用負極が得られることを知り、本発明を完成するに至った。

#### 【0010】

すなわち、本発明は、一次粒子の平均粒径が 10  $\mu$ m 以上 30  $\mu$ m 以下である球状または楕円球状の黒鉛 A と、一次粒子の平均板径が 1  $\mu$ m 以上 10  $\mu$ m 以下である扁平状の黒鉛 B とからなる負極活物質と、結合剤を含有するリチウム二次電池用負極において、黒鉛 A は c 軸方向の結晶子の大きさが 100 nm 未満で、天然黒鉛表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された複合黒鉛であり、黒鉛 B は c 軸方向の結晶子の大きさが 100 nm 以上で、扁平状の一次粒子が、平均粒径が 10  $\mu$ m 以上 30  $\mu$ m 以下となる集合体または結合体からなる二次粒子を形成していることを特徴とするリチウム二次電池用負極であり、とくに、黒鉛 A が軸比が 1.2 以上 3 以下の楕円球状黒鉛である上記リチウム二次電池用負極(請求項 2)、黒鉛 A がタップ密度が 1.0 g/cm<sup>3</sup> 以上である上記リチウム二次電池用負極(請求項 3)、黒鉛 A が、黒鉛 A と黒鉛 B をあわせた重量に対して 10 重量%以上 80 重量%以下である上記リチウム二次電池用負極(請求項 4)、黒鉛 B の一次粒子の板状比が 1.5 以上である上記リチウム二次電池用負極(請求項 5)、結合剤が水系樹脂とゴム系樹脂の混合物からなる上記リチウム二次電池用負極(請求項 6)に係るものである。

#### 【0011】

さらに、本発明は、一次粒子の平均粒径が 10  $\mu$ m 以上 30  $\mu$ m 以下である球状または楕円球状の黒鉛 A と、平均板径が 1  $\mu$ m 以上 10  $\mu$ m 以下である扁平状

の一次粒子が平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下となる集合体または結合体からなる二次粒子を形成している黒鉛Bを、溶媒と結合剤の存在下で混合して調製した塗料を、集電体上に塗布し乾燥したのち、加圧成形処理を施して、上記各構成のリチウム二次電池用負極を製造することを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法(請求項7)に係るものである。

#### 【0012】

また、本発明は、上記各構成のリチウム二次電池用負極と正極と非水電解液を含むことを特徴とするリチウム二次電池(請求項8)に係るものである。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、黒鉛Aは、c軸方向の結晶子の大きさが $100\text{nm}$ 未満で、一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である天然黒鉛の表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された球状または楕円球状の複合黒鉛である。球状または楕円球状の形状であると、鱗片状の黒鉛に比べ、プレス時(加圧成形処理時)に粒子が配向しにくく、高率放電特性や低温特性などに有利である。また、比表面積が小さくなるため、有機電解液との反応性が低くなり、サイクル特性が向上する。なお、完全な球状または楕円球状でなくても、図1に示すように表面に凹凸があることを排除するものではない。更に、表面の少なくとも一部が比較的高強度の非黒鉛性炭素によって被覆されていることにより、プレスによる形状変形を生じ難く、電極加工後も上記利点を維持することができる。また、非黒鉛性炭素により天然黒鉛と有機電解液との直接接触がなくなり、天然黒鉛表面と有機電解液との反応が抑制されて、サイクル特性が一層向上する効果も得られる。更に、c軸方向の結晶子の大きさ $100\text{nm}$ 未満のものを使用することによっても、有機電解液との反応を抑制している。一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下としたのは、 $10\mu\text{m}$ 未満であると有機電解液との反応性が高くなり、サイクル特性が低下するためであり、また $30\mu\text{m}$ を超えると、負極塗料の分散安定性が低下して生産性が低下したり、負極電極の表面に凹凸が生じてセパレータに穴があいて電池短絡の原因になるためである。

#### 【0014】



このような黒鉛Aの中でも、一次粒子の平均長軸径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下で、軸比（長軸径を短軸径で除した値の平均値）が1.2以上3以下である楕円球状黒鉛が好ましい。軸比が1.2以上であるのが好ましいのは、黒鉛粒子間の接触がよくなり、サイクルに伴う接触抵抗の増加が抑制されるためである。軸比が1.5以上であるのがより好ましい。また、軸比が3を超えると、負極塗料調製時に黒鉛粒子が壊れやすくなり、新しく生成した面と有機電解液との反応でサイクル特性が劣化する場合があります、これを回避するため、軸比が3以下であるのが好ましい。軸比が2.5以下であるのがより好ましい。

#### 【0015】

さらに、このような黒鉛Aはタップ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるのが好ましい。このようなタップ密度を有していると、塗膜密度の低下が抑えられ、高エネルギー密度化に好結果が得られるからである。

#### 【0016】

なお、タップ密度は、JISK1469に基づいて、試料を $150\text{cm}^3$ メスシリンダーに $100\text{cm}^3$ 入れ、試料重量を測定したのち、メスシリンダーを5cmの高さから30回タッピングしたのち、試料容積を測定し、これらの測定値から、 $A=W/V$ 〔A：タップ密度、W：試料重量（g）、V：タッピング後試料容積（ $\text{cm}^3$ ）〕として、算出される値を意味する。

#### 【0017】

本発明において、上記の黒鉛Aの含有量は、黒鉛Aと後記の黒鉛Bをあわせた重量に対し、10重量%以上80重量%以下であるのが好ましい。この範囲が好ましい理由は、10重量%未満では、黒鉛Aのコストが低いという利点が失われるだけでなく、10重量%以上の黒鉛Aを含むものに比べてサイクル特性の向上効果が小さくなるためである。また、80重量%を超えると、塗料調製条件や加圧成形処理条件のマージンが狭くなって製造コストが上昇する場合があるためである。

#### 【0018】

本発明において、黒鉛Bは、c軸方向の結晶子の大きさ $100\text{nm}$ 以上であり、一次粒子の平均板径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の扁平状の黒鉛粒子であって、

かつ、この一次粒子が配向面が分散するように集合または結合して、平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下となる集合体または結合体からなる二次粒子を形成しているものである。この二次粒子は、黒鉛 A と混合した塗料作製時に容易に上記扁平状の一次粒子となるため、黒鉛 A の粒子間に入り込み、黒鉛 A 粒子同士の接触面積が大きくなり、利用率やサイクル特性の向上に大きく貢献する。また、この黒鉛粒子 B も c 軸方向の結晶子の大きさ  $100\text{ nm}$  以上であることから高容量を有する負極活物質として作動するため、これを使用することにより電極容量が低下することはない。

#### 【0019】

この黒鉛 B において、一次粒子が扁平状であると、黒鉛 A との接触面積が大きくなり初期の大電流特性が向上し、またサイクル後の黒鉛 A との接触抵抗の増加が抑制されてサイクル特性の向上に寄与する。

#### 【0020】

一次粒子の平均板径を  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上としたのは、 $1\text{ }\mu\text{m}$  未満では黒鉛 B 自体の容量が小さくなり、負極容量が小さくなるためである。 $2\text{ }\mu\text{m}$  以上がより好ましく、 $4\text{ }\mu\text{m}$  以上がさらに好ましい。また、一次粒子の平均板径を  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下としたのは、 $10\text{ }\mu\text{m}$  を超えると負極の電極密度が低下しやすく電池容量が低下するためであり、また黒鉛 A との接触点が少なくなりサイクル後の黒鉛 A との接触抵抗の増加によりサイクル特性が劣化するおそれがあるためである。 $8\text{ }\mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $7\text{ }\mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。

#### 【0021】

さらに、この黒鉛 B は、一次粒子の板状比（板面の最大径を板厚で除した値）が  $1.5$  以上であるのが好ましく、また  $5$  以下であるのが好ましい。 $1.5$  以上が好ましいのは、天然黒鉛 A の場合と同様に黒鉛粒子間の接触がよくなり、サイクルに伴う接触抵抗の増加が抑制されるためである。また  $5$  以下が好ましいのは、負極塗料調製時に黒鉛粒子が壊れやすくなるためである。

#### 【0022】

このような黒鉛 B は、上記扁平状の一次粒子が配向面が分散するように集合または結合して、平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下となる集合体または結合体

からなる二次粒子を形成しているが、この二次粒子として黒鉛Aと混合することにより、均一分散性に好結果が得られるとともに、黒鉛Aに比べて強度が弱いいため、プレス時に一次粒子の黒鉛間で自由に形状を変化させて接触することにより、良好な導電性のパスを形成することができる。

#### 【0023】

本発明においては、上記の球状または楕円球状の黒鉛Aと、上記の扁平状の一次粒子が集合または結合して二次粒子を形成している黒鉛Bを、水などの適宜の溶媒と結合剤の存在下で混合して塗料を調製し、これを銅箔などの適宜の集電体上に塗布し、乾燥したのち、ローラーなどによりプレス（加圧成形処理）を施して、リチウム二次電池用負極を製造する。

#### 【0024】

結合剤は、水系樹脂（水に溶解または分散する性質を有する樹脂）とゴム系樹脂との混合物が好ましい。水系樹脂は黒鉛の分散に寄与し、ゴム系樹脂は充放電サイクル時の電極の膨張・収縮による塗膜の集電体からの剥離を防止する。

#### 【0025】

水系樹脂としては、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロルヒドリン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル系樹脂が挙げられる。また、ゴム系樹脂としては、ラテックス、ブチルゴム、フッ素ゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体、ポリブタジエン、エチレンープロピレンージエン共重合体（EPDM）などが挙げられる。カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムとの組み合わせが最も一般的である。

#### 【0026】

本発明においては、上記のように製造されるリチウム二次電池用負極を用い、これと、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有複合酸化物を用いた正極とを、微孔性ポリエチレンフィルムなどのセパレータを介して、電池ケース内に収納し、これにエチレンカーボネートやメチルエチルカーボネートなどの非極性溶媒に $\text{LiPF}_6$ などの電解質を溶解した

非水電解液を注入し、封口することにより、筒形、角型、扁平形、コイン形などの各種形状のリチウム二次電池とすることができる。

#### 【0027】

このリチウム二次電池は、安価でかつサイクル特性にすぐれたものとして、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器などの、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池として利用することができる。

#### 【0028】

つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する、ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0029】

##### (実施例1)

黒鉛Aとして、c軸方向の結晶子の大きさ88.5nm、(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.3357\text{nm}$ 、SEM(電子顕微鏡)による一次粒子の平均粒径が $17\mu\text{m}$ 、タップ密度が $1.19\text{g/cm}^3$ 、比表面積が $3.12\text{m}^2/\text{g}$ であり、その表面に石油ピッチを焼成することにより形成した非黒鉛性黒鉛が3~4重量%被覆されているものを使用した。この黒鉛AのSEMによる外観を、図1に示した。

#### 【0030】

黒鉛Bとして、c軸方向の結晶子の大きさ115.6nm、(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.3362\text{nm}$ 、SEMによる二次粒子の平均粒径が $19\mu\text{m}$ 、一次粒子(扁平状)の平均板径が $1\sim 9\mu\text{m}$ 、タップ密度が $0.59\text{g/cm}^3$ 、比表面積が $4.40\text{m}^2/\text{g}$ であるものを使用した。この人造黒鉛BのSEMによる外観を、図2に示した。

#### 【0031】

この黒鉛Aを30重量%、黒鉛Bを70重量%の割合で混合したものを負極活物質とし、この混合活物質98重量%と、結合剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量%とスチレンブタジエンゴム(SBR)1重量%を水と混合して負極塗料を調製した。この負極塗料を、負極集電体としての銅箔(厚さ: $10\mu\text{m}$ )の両面に塗布したのち、溶媒である水を乾燥し、ローラーで塗膜の密

度が  $1.50 \text{ g/cm}^3$  になるまでプレスした。その後、裁断し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

#### 【0032】

また、正極活物質の  $\text{LiCoO}_2$  を 90 重量%と、導電剤のカーボンブラック 5 重量%と、結合剤としてのポリフッ化ビニリデン 5 重量%に、溶媒である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を混合して、正極塗料を調製した。この正極塗料を、正極集電体としてのアルミニウム箔 (厚さ:  $15 \mu\text{m}$ ) の両面に塗布したのち、溶媒である NMP を乾燥し、ローラーでプレスした。その後、裁断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

#### 【0033】

つぎに、上記帯状の正極と帯状の負極を、セパレータとして厚さが  $20 \mu\text{m}$  の微孔性ポリエチレンフィルムを介して渦巻状に巻回し、電池ケースとして幅が 34.0mm、厚さが 4.0mm、高さが 50.0mm のアルミニウム製有底筒状の外装缶内に充填した。上記の正極は正極集電タブを介して正極端子に、また上記の負極は負極集電タブを介して負極端子に、それぞれ溶接した。

#### 【0034】

この外装缶内に、非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) とを体積比で 1/2 の割合で混合した混合溶媒にビニレンカーボネート (VC) を 3.0 重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$  を 1.2 モル/リットルの割合で溶解させてなる電解液を注入した。電解液を十分に浸透させたのち、封口して、角型のリチウム二次電池を作製した。

#### 【0035】

(実施例 2)

黒鉛 A を 70 重量%、黒鉛 B を 30 重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.50 \text{ g/cm}^3$  であった。

#### 【0036】

(比較例 1)

黒鉛 B だけを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウ

ム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.50 \text{ g/cm}^3$  であった。

#### 【0037】

(比較例 2)

黒鉛 A だけを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.50 \text{ g/cm}^3$  であった。

#### 【0038】

上記の実施例 1, 2 および比較例 1, 2 の各リチウム二次電池について、その性能を調べるために、 $20^\circ\text{C}$  および  $0^\circ\text{C}$  にて  $800 \text{ mA} \cdot 4.2 \text{ V}$  の定電流定電圧で 2.5 時間充電、 $800 \text{ mA}$  の定電流放電、 $3.0 \text{ V}$  カットの条件で、サイクル試験を行った。これらの結果は、図 5, 6 に示されるとおりであった。

#### 【0039】

図 5 の結果から、本発明の実施例 1, 2 のリチウム二次電池によると、黒鉛 A だけを使用した比較例 2 のリチウム二次電池と比べて、 $20^\circ\text{C}$  サイクル特性が飛躍的に向上しており、黒鉛 B だけを使用した比較例 1 のリチウム二次電池と比べても、同等以上のサイクル特性が得られていることがわかる。

#### 【0040】

また、図 6 の結果から、本発明の実施例 1, 2 のリチウム二次電池によると、黒鉛 B だけを使用した比較例 1 のリチウム二次電池と比べて、 $0^\circ\text{C}$  サイクル特性が飛躍的に向上しており、黒鉛 A だけを使用した比較例 1 のリチウム二次電池と比べても、同等のサイクル特性が得られていることがわかる。

#### 【0041】

この理由としては、使用した黒鉛 B がプレス時に変形することによって、黒鉛 A 同士、黒鉛 A と黒鉛 B、ならびに活物質と銅箔との導電性が向上し、かつ、A 同士がその形状を維持することによって、粒子の配向が抑制されたことに基づくものと推定される。

#### 【0042】

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明は、負極活物質として、一次粒子の平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下である球状または楕円球状の黒鉛 A と、平均板径が  $1 \mu\text{m}$  以上

10  $\mu\text{m}$ 以下である扁平状の一次粒子が平均粒径が10  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下となる集合体または結合体からなる二次粒子を形成している黒鉛Bとを混合したものを使用したことにより、常温および低温のサイクル特性の改善効果を高めることができ、このようなリチウム二次電池用負極を用いることにより、サイクル特性にすぐれた安価で高容量を有するリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で使用した黒鉛AのSEMによる拡大外観図である。

【図2】

実施例1で使用した黒鉛BのSEMによる拡大外観図である。

【図3】

実施例1のリチウム二次電池を模式的に示す部分縦断面図である。

【図4】

実施例1のリチウム二次電池を模式的に示す上面図である。

【図5】

実施例1, 2および比較例1, 2の各リチウム二次電池の20℃サイクル特性を示す特性図である。

【図6】

実施例1, 2および比較例1, 2の各リチウム二次電池の0℃サイクル特性を示す特性図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 絶縁体
- 6 電極積層体
- 7 正極リード体
- 8 負極リード体

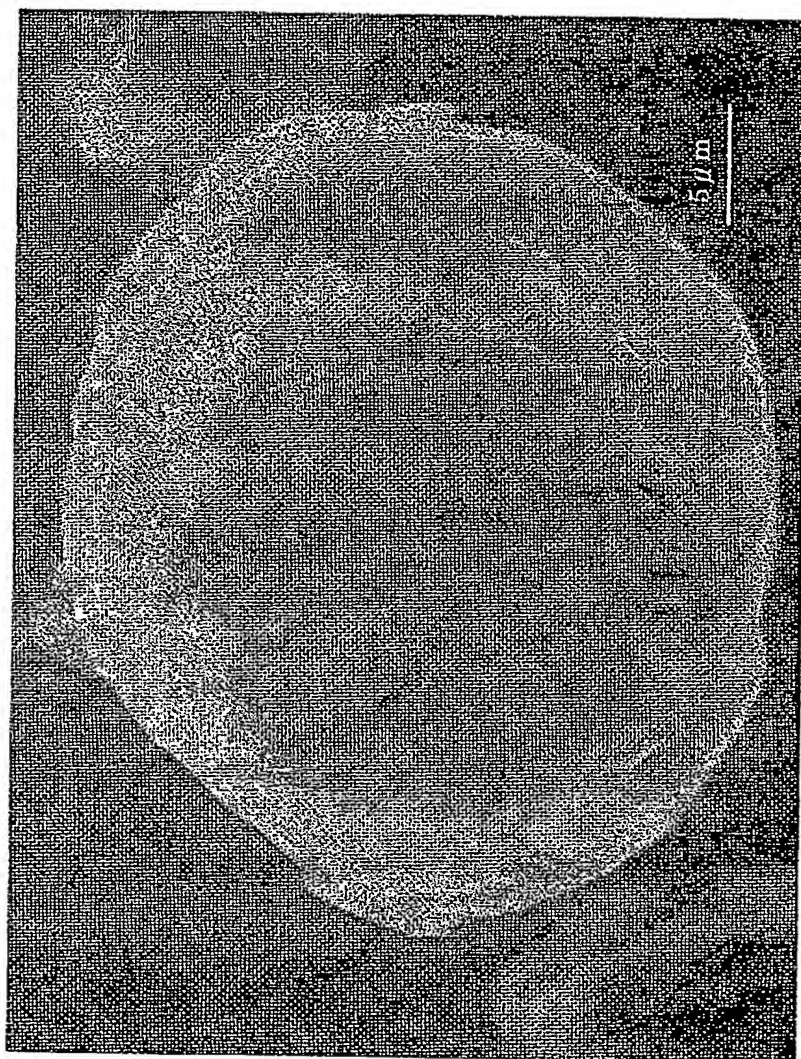
- 9 蓋板
- 1 0 絶縁パッキング
- 1 1 端子
- 1 2 絶縁体
- 1 3 リード板



【書類名】

図面

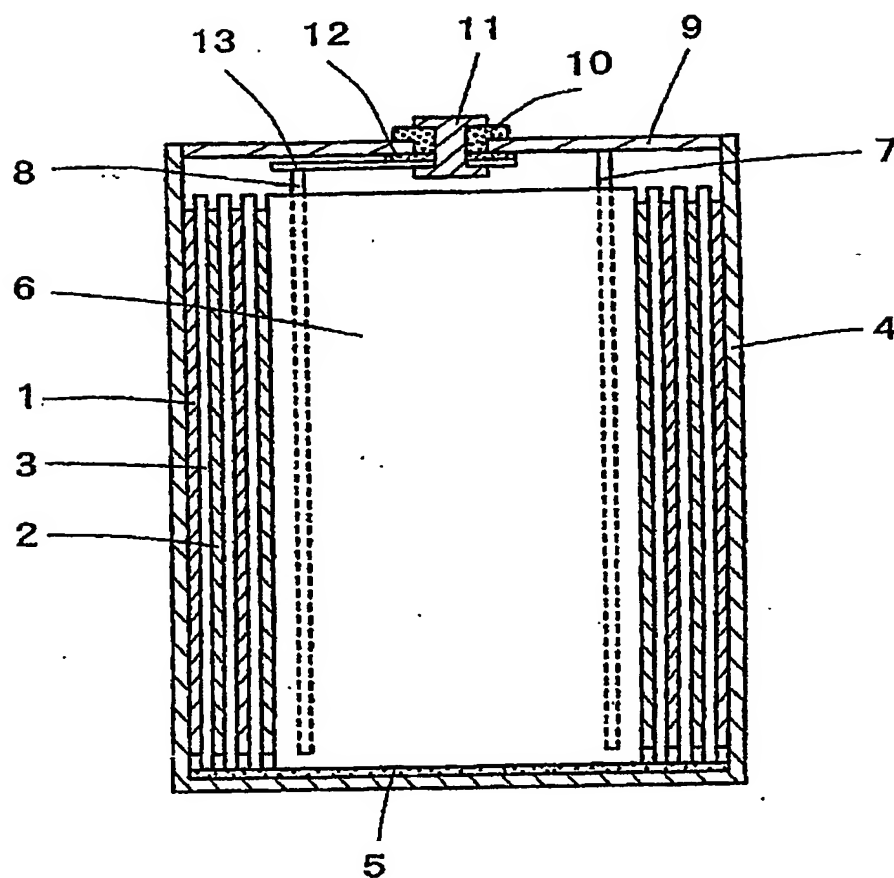
【図 1】



【図2】

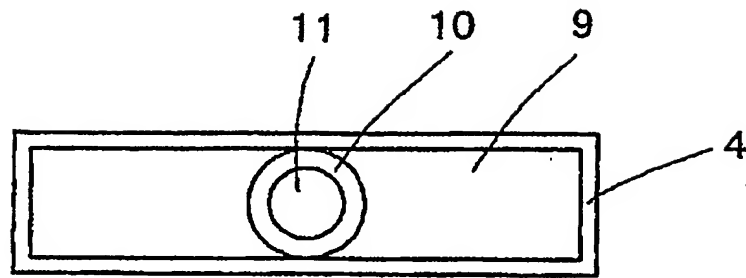


【図3】

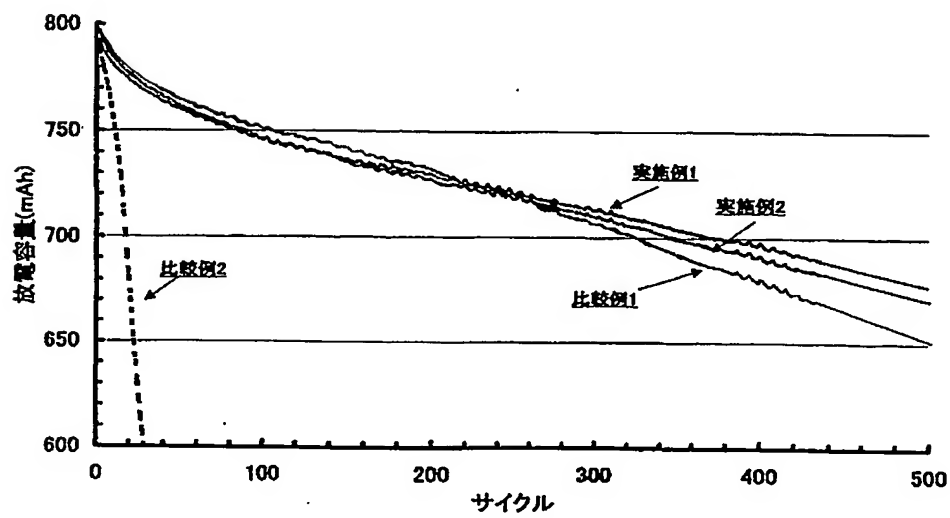


- |            |               |
|------------|---------------|
| 1 : 正極     | 2 : 負極        |
| 3 : セパレータ  | 4 : 電池ケース     |
| 5 : 絶縁体    | 6 : 電極積層体     |
| 7 : 正極リード体 | 8 : 負極リード体    |
| 9 : 蓋板     | 10 : 絶縁バックینگ |
| 11 : 端子    | 12 : 絶縁体      |
| 13 : リード板  |               |

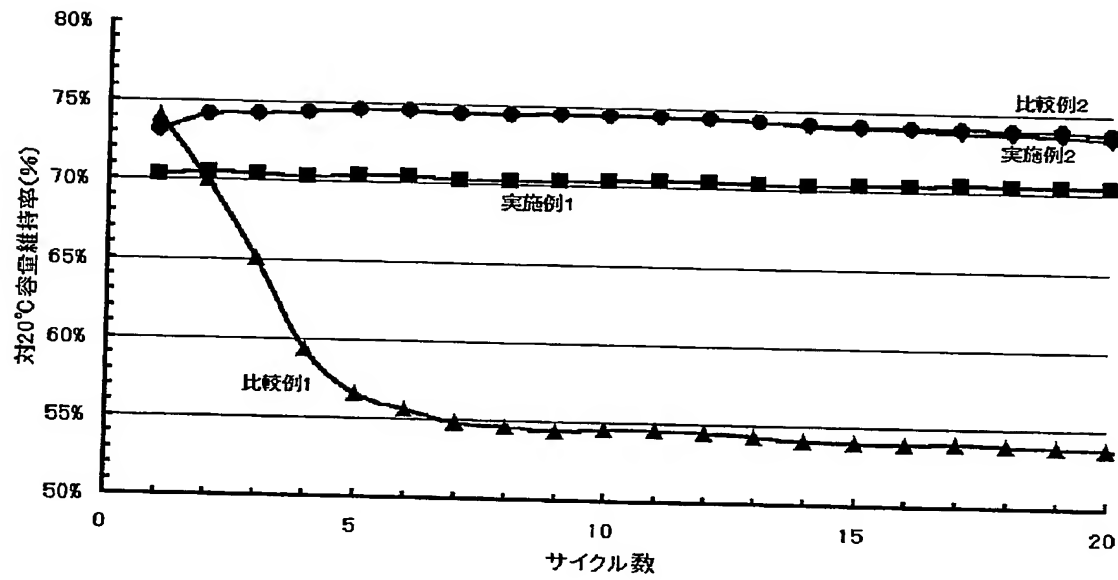
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 高エネルギー密度を有する安価な天然黒鉛を負極活物質として用いることにより安価で高容量を有するリチウム二次電池用負極およびその製造方法並びにそれを用いたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下で、かつ、c軸方向の結晶子の大きさが $100\text{nm}$ 未満である、天然黒鉛表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された複合黒鉛Aと、一次粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下で、c軸方向の結晶子の大きさが $100\text{nm}$ 以上である扁平状の黒鉛Bとを混合したものを負極用活物質とすることにより、高容量を有し、サイクル特性に優れた安価なリチウム二次電池用負極およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することができる。

【選択図】

図4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-191909
受付番号	50301117229
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月 4日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 1 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

氏 名

日立マクセル株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**